

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-287784

(43)Date of publication of application : 11.10.1994

(51)Int.Cl.

C23G 5/00  
B01J 19/12  
B05C 9/12  
B08B 3/08  
C01B 15/00  
C08J 7/00

(21)Application number : 05-095092

(71)Applicant : USHIO INC

(22)Date of filing : 31.03.1993

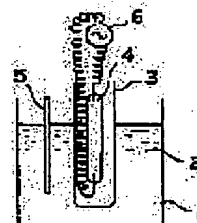
(72)Inventor : HIRAMOTO TATSUMI  
IGARASHI RYUSHI  
MATSUNO HIROMITSU  
MATSUSHIMA TAKEO

## (54) METHOD FOR CLEANING OR REFORMING SURFACE

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove the org. matter at a high rate and to precisely clean the surface of a material to be treated by cleaning the surface by a combination of hydrogen peroxide and UV.

CONSTITUTION: Aq. hydrogen peroxide 2 is filled in a vessel 1. UV is emitted from a lamp 4 to form an OH group close to a material 5 to be treated from the hydrogen peroxide 2, and the unwanted org. matter is removed from the material 5 surface. Although the UV is simultaneously received by the hydrogen peroxide 2 and the contaminant on the surface of the material 5 in this case, the aq. hydrogen peroxide 2 is previously irradiated with UV and activated, the material 5 is dipped in the aq. hydrogen peroxide 2, and the same effect is obtained. Meanwhile, the aq. hydrogen peroxide is heated or an ultrasonic wave generator is arranged below the vessel 1 to remove the org. matter in a shorter time.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287784

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 G 5/00		9352-4K		
B 0 1 J 19/12	F	8822-4G		
	Z	8822-4G		
B 0 5 C 9/12		6804-4D		
B 0 8 B 3/08	A	2119-3B		

審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-95092	(71)出願人	000102212 ウシオ電機株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号 朝日東海ビル19階
(22)出願日	平成5年(1993)3月31日	(72)発明者	平本 立躬 兵庫県姫路市別所町佐土1194番地 ウシオ電機株式会社内
		(72)発明者	五十嵐 龍志 兵庫県姫路市別所町佐土1194番地 ウシオ電機株式会社内
		(72)発明者	松野 博光 兵庫県姫路市別所町佐土1194番地 ウシオ電機株式会社内

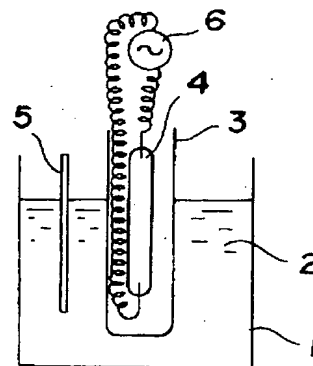
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面洗浄方法もしくは表面改質方法

(57)【要約】

【目的】 有機物の除去速度が大きく、精密洗浄に適した表面洗浄方法を提供する。

【構成】 過酸化水素の蒸気もしくは過酸化水素水と紫外光とを組み合わせる被処理物の表面を洗浄する。更に、過酸化水素の蒸気にオゾンを混合しておくかもしくは過酸化水素水にオゾンを溶解しておいて、そのうえで紫外光と組み合わせる被処理物の表面を洗浄する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被処理物の表面を、過酸化水素の蒸気、もしくは過酸化水素の蒸気とオゾンの混合ガス、もしくは過酸化水素水、もしくはオゾン溶解した過酸化水素水に接触させておいたうえで紫外線を照射しこれらを活性化して、該表面の不要有機物を除去することを特徴とする表面洗浄方法。

【請求項2】 過酸化水素の蒸気、もしくは過酸化水素の蒸気とオゾンの混合ガス、もしくは過酸化水素水、もしくはオゾン溶解した過酸化水素水に紫外線を照射して活性化せしめ、しかる後、被処理物の表面を活性化されたそれらに接触せしめて、該表面の不要有機物を除去することを特徴とする表面洗浄方法。

【請求項3】 被処理物が超音波場に配置されてなる請求項1もしくは2記載の表面洗浄方法。

【請求項4】 過酸化水素の蒸気、もしくは過酸化水素の蒸気とオゾンの混合ガス、もしくは過酸化水素水、もしくはオゾン溶解した過酸化水素水を、室温よりも高い温度に加熱せしめておくことを特徴とする請求項1もしくは2記載の表面洗浄方法。

【請求項5】 紫外線が、nmで示す波長が、365、308、265、254、248、229、222、214、185、172、146、126である紫外線の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1もしくは2記載の表面洗浄方法。

【請求項6】 過酸化水素の蒸気において、その圧力が $10^2$  Pa乃至 $10^5$  Paに規定してなる請求項1もしくは2記載の表面洗浄方法。

【請求項7】 過酸化水素の蒸気とオゾンの混合ガスにおいて、過酸化水素の蒸気の分圧が $10^2$  Pa乃至 $10^5$  Paに、オゾンの分圧が10 Pa乃至 $10^4$  Paにそれぞれ規定されてなる請求項1もしくは2記載の表面洗浄方法。

【請求項8】 過酸化水素水において、過酸化水素の濃度が $10^{-2}$  モル%乃至8モル%に規定してなる請求項1もしくは2記載の表面洗浄方法。

【請求項9】 オゾン溶解した過酸化水素水において、過酸化水素の濃度が $10^{-2}$  モル%乃至8モル%に、オゾンの濃度がモル比で1 ppm乃至100 ppmに規定してなる請求項1もしくは2記載の表面洗浄方法。

【請求項10】 被処理物の表面を、過酸化水素の蒸気、もしくは過酸化水素の蒸気とオゾンの混合ガス、もしくは過酸化水素水、もしくはオゾン溶解した過酸化水素水に接触させておいたうえで紫外線を照射しこれらを活性化して、該表面の特性を化学的に改質させることを特徴とする表面改質方法。

【請求項11】 過酸化水素の蒸気、もしくは過酸化水素の蒸気とオゾンの混合ガス、もしくは過酸化水素水、もしくはオゾン溶解した過酸化水素水に紫外線を照射して活性化せしめ、しかる後、被処理物の表面を活性化

されたそれらに接触せしめて、該表面の特性を化学的に改質させることを特徴とする表面改質方法。

【請求項12】 被処理物が超音波場に配置されてなる請求項10もしくは11記載の表面改質方法。

【請求項13】 過酸化水素の蒸気、もしくは過酸化水素の蒸気とオゾンの混合ガス、もしくは過酸化水素水、もしくはオゾン溶解した過酸化水素水を、室温よりも高い温度に加熱せしめておくことを特徴とする請求項10もしくは11記載の表面改質方法。

【請求項14】 紫外線が、nmで示す波長が、365、308、265、254、248、229、222、214、185、172、146、126である紫外線の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項10もしくは11記載の表面改質方法。

【請求項15】 過酸化水素の蒸気において、その圧力が $10^2$  Pa乃至 $10^5$  Paに規定してなる請求項10もしくは11記載の表面改質方法。

【請求項16】 過酸化水素の蒸気とオゾンの混合ガスにおいて、過酸化水素の蒸気分圧が $10^2$  Pa乃至 $10^5$  Paに、オゾンの分圧が10 Pa乃至 $10^4$  Paにそれぞれ規定されてなる請求項10もしくは11記載の表面改質方法。

【請求項17】 過酸化水素水において、過酸化水素の濃度が $10^{-2}$  モル%乃至8モル%に規定してなる請求項10もしくは11記載の表面改質方法。

【請求項18】 オゾン溶解した過酸化水素水において、過酸化水素の濃度が $10^{-2}$  モル%乃至8モル%に、オゾンの濃度がモル比で1 ppm乃至100 ppmに規定してなる請求項10もしくは11記載の表面改質方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プラスチック、ガラス、セラミックスなどの表面から有機不要物を除く表面洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】広範な産業界で使用されているプラスチック、ガラス、セラミックスなどは一般に、オイルポンプのオイルや機械油などの炭化水素系の物質で、その表面が汚れている。通常これらの有機不要物はフロン系の溶剤で溶解除去していた。その理由は、フロンが広い対象の物質に対して大きな溶解性があること、除去速度が早いこと、除去後の被処理物体表面の乾燥速度が高く、すぐに次の工程に移れることなどの多数の長所を有していることによる。しかし、フロンおよびその代替品は上層大気圏のオゾン層の破壊を引き起こすため、産業上の使用が好ましくないとされている。

【0003】他方、プラスチックへの印刷インキの「乗り」を良くするための洗浄とか、液晶表示板用のガラスの精密洗浄などでは、それらの被処理物の表面をオ

10

20

30

40

50

ゾン含有雰囲気のもとで紫外線照射し、表面の有機不要物を除去することが提案されている。しかしながら、汚染物の除去速度はあまり高くない。これに関連する技術は、例えば、特開昭60-57937、特開昭60-58238など多数発表されている。

#### 【0004】

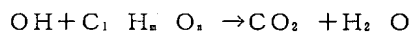
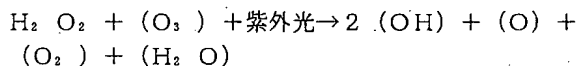
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑み、なされたものであってその目的とするところは、有機物の除去速度が大きく、かつ精密洗浄に適した表面洗浄方法を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明は、過酸化水素の蒸気もしくは過酸化水素水と紫外光とを組み合わせることで被処理物の表面を洗浄することを特徴とする。更に、過酸化水素の蒸気にオゾンを含合しておくかしくは過酸化水素水にオゾンを溶解しておいて、そのうえで紫外光と組み合わせることで被処理物の表面を洗浄することを特徴とする。

#### 【0006】

【作用】過酸化水素の蒸気に紫外線を照射すると、非常に活性の強いOHラジカルが生成される。このOHラジカルが、炭化水素系の有機物(C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)と反応し、有機物を炭酸ガスと水とに分解する。オゾンが共存すると、原子状のOも生成する。式で示すと次のとおりである。



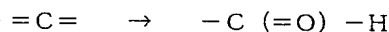
過酸化水素水もしくはオゾンを溶解した過酸化水素水の場合も、上記の化学反応式は同じである。

【0007】ところで、過酸化水素は、紫外光の吸収帯として波長300nm以下にその存在が知られ、それらは、nmで示すと、365、308、265、254、248、229、222、214、185、172、146、126である。しかもこれらの波長の紫外光を良好に放射するランプも知られ、例えば高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、その他特開平1-144560「高出力放射器」に開示されたエキシマランプがある。したがって、これら紫外光を良好に放射するランプと過酸化水素とを組み合わせると被処理物の表面洗浄は効率良く達成される。

【0008】更に上記化学反応で生成されるOH基はプラスチックの表面改質にも役立つ。一般にプラスチックは炭素結合を骨格としているので、活性の高いOH基と接触すると炭素結合の一部が切れ、被処理物の表面にはOHが付加した状態になる。式で示すと次のとおりである。



もしくは



である。すなわち、表面が化学構造的に変化するので、この化学反応を利用するとプラスチックの表面が改質できる。

【0009】これらの洗浄作用、改質作用は、過酸化水素の蒸気や過酸化水素水などの流体を加熱して昇温しておいたり、被処理物を超音波場に配置しておいたりすると、更に洗浄、改質の速度は大きくなる。また、オゾンの共存も洗浄や改質の速度の増大に役立ち、いずれも、非金属の酸化に対して比較的強く作用することができる。

#### 【0010】

【実施例】図1は、本発明の第1の実施例の説明図であって、パラフィンの除去方法の説明図である。図において、1はガラス製の容器、2は過酸化水素の1モル%の水溶液である。3は石英ガラス製のジャケットであって、その中に高圧水銀ランプ4を配置する。5は被処理物であって、実施例では、ポリエチレンテレフタレート(以下PETという。)の表面に厚さ0.1μmの流動パラフィンが塗布されている。ランプ4は、電源6によって、アーク長1cm当たり160Wで点灯され、PETの表面で100mW/cm<sup>2</sup>の照射強度になるようにする。ランプ4からは、240nmから270nmにまたがる波長域の紫外光が強く放射され、被処理物近傍で過酸化水素からOH基が生成されるため、流動パラフィンは10分の照射時間で除去することができた。

【0011】上記実施例では、過酸化水素とPET表面上の汚染物が紫外光を同時に受けるものであるが、あらかじめ過酸化水素水に紫外光を照射して活性化しておいた状態で、前記被処理物を過酸化水素水に浸すという方法を採用しても同様の効果が得られる。そして前記したとおり、この過酸化水素水の温度を加熱しておいたり、或いは容器1の下側に超音波発生器を配置したりすると更に除去時間が短縮されることは言うまでもない。

【0012】第2の実施例は、PETの表面改質を説明する。第1の実施例における被処理物に代えて、きれいに洗浄されたPETを過酸化水素水に浸す。この場合は、容器1の下側に超音波発生器を配置してPETに紫外線を照射すると、PETは親水性を示すように変化する。その表面をESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysisの略)で調べると、OH基が多数認められ、PETの表面はより高い親水性を帯びさせることができることが理解できる。照射時間は3分間である。

【0013】図2は第3の実施例の説明図であって、PETの製造工程中に付着した油脂系の有機物を除去する方法の説明図である。図において、容器1には、過酸化水素の3モル%水溶液2を45℃に加熱して入れてある。この容器1は、その下方でオゾン発生器7からのオゾンを含んだ空気もしくは酸素を送り込まれるようになっている。尚、10は泡発生器である。オゾン濃度がモ

ル比で10ppm程度で、高圧水銀ランプ4を点灯して活性化しておき、前記のPETを50秒間漬ける。ランプからは250nmから270nmの波長域の紫外光が放射され、PET表面における照射強度が500mW/cm<sup>2</sup>になるようにする。この50秒間の処理の後PETを50℃の温風で乾燥したものは、印刷インキの「乗り」が非常に良い。プラスチックの表面洗浄方法としてすぐれていることが理解できる。

【0014】上記した実施例はすべて液相であったが、過酸化水素と紫外光とを組み合わせた表面洗浄もしくは表面改質は気相でも全く同様に実施可能である。図3は第4の実施例の説明図であって、ポリプロピレン（以下PPという。）の表面を気相処理する表面改質方法の説明図である。容器1内には被処理物5とランプ8を配置し、供給する過酸化水素の蒸気圧は $7 \times 10^3$  Paである。オゾン発生器7からオゾンを混入する場合は例えば $1 \times 10^3$  Paである。この場合、被処理物はPPであり、ランプは高圧水銀ランプである。ランプ8を電源6で点灯すると、波長域が240nm乃至270nmにまたがる紫外光が得られる。被処理物表面上における照射強度は400mW/cm<sup>2</sup>である。この状態でPPを10分間処理すると水滴接触角法で接触角15度の低下をきたす。これより本発明の方法で確かに親水性が増したことが実証された。

【0015】ところで、気相による乾式洗浄もしくは乾式改質では、過酸化水素の蒸気圧は $10^2$  Paから $10^5$  Paの範囲であれば、過酸化水素の反応容器外への漏洩もなく、かつ容器内の蒸気は十分に活性化される。また、オゾンを混入する場合は、その分圧を10Paから $10^3$  Paの範囲を選べば、材料の劣化変質が事実上な\*30

\*くて反応性ガスを十分に活性化できる利点がある。他方、液相による湿式洗浄もしくは湿式改質では、過酸化水素水の濃度は、 $10^{-2}$  モル%から8モル%の範囲であれば、反応容器内でほぼ均一に反応流体を活性化させることが可能である。また、オゾンを溶解した場合は、モル比で1ppmから100ppmの範囲とすれば、材料の劣化反応を事実上生じさせることなく反応流体を十分に活性化できる。

#### 【0016】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、過酸化水素と紫外光との組み合わせに着目することによってすぐれた表面洗浄効果もしくはプラスチックの表面改質効果を得たものであり、産業上著しく有益な方法である。特に、過酸化水素と紫外光との組み合わせによる洗浄は、非金属の酸化に比較的に強い作用をするので、プラスチック、ガラス、セラミックスの表面洗浄に適する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】パラフィンの除去の方法の説明図である。

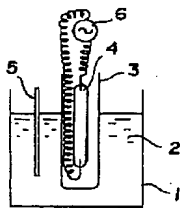
【図2】油脂系の有機物の除去の方法の説明図である。

【図3】ポリプロピレンの表面の改質方法の説明図である。

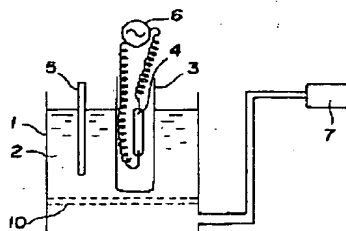
#### 【符号の説明】

- 1 容器
- 2 過酸化水素水
- 3 ジャケット
- 4 高圧水銀ランプ
- 5 被処理物
- 6 電源
- 7 オゾン発生器

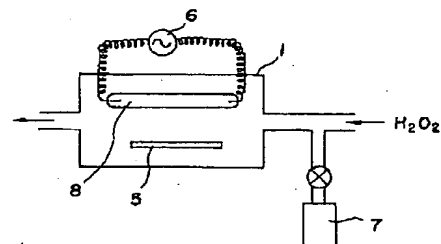
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 01 B 15/00  
C 08 J 7/00

識別記号 庁内整理番号  
3 0 4 7310-4F

F I

技術表示箇所

(5)

特開平6-287784

(72)発明者 松島 竹夫  
兵庫県姫路市別所町佐土1194番地 ウシオ  
電機株式会社内